El átomo de hidrógeno en un campo magnético. Diamagnetismo y paramagnetismo. Efecto Zeeman.

En este aparatado vamos a analizar la influencia de un campo magnético sobre un átomo de hidrógeno sin tener en cuenta el espín del electrón (que ya se introducirá en un tema posterior). El efecto que produce un campo magnético sobre el átomo de hidrógeno se denomina en general efecto Zeeman. Lo que haremos es obtener la expresión del operador hamiltoniano en este caso. Como veremos, aparecen dos nuevos términos. El primero es diagonal en la base que hemos venido utilizando, mientras que el segundo no. En el tema siguiente, cuando hayamos introducido la teoría de perturbaciones, veremos cómo tratar este segundo término.

Como sabemos del electromagnetismo, podemos utilizar distintos gauges para obtener el mismo campo magnético. Vamos a considerar un campo magnético uniforme $\mathbf{B}$, que puede estar descrito mediante el siguiente potencial vector: $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$. El operador hamiltoniano de una partícula en un campo electromagnético es:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}\right)^2 + \hat{V}$$

Vamos a desarrollar el primer término, teniendo en cuenta la expresión de $\mathbf{A}$:

$$\left(\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}\right)^2 = \hat{p}^2 + \frac{e}{2}\left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{2}\hat{\mathbf{p}} \cdot \left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) + e^2\hat{A}^2$$

Podemos escribir el segundo y tercer término de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\frac{e}{2}\left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{2}\hat{\mathbf{p}} \cdot \left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) &= \frac{e}{2}\left(\varepsilon_{ijk}B_i\hat{x}_j\hat{p}_k + \varepsilon_{ijk}\hat{p}_kB_i\hat{x}_j\right) = \\
&= e\varepsilon_{jki}\hat{x}_j\hat{p}_kB_i = e\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}
\end{aligned}$$

Por otro lado el último término se puede escribir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
e^2\hat{A}^2 &= \frac{e^2}{4}\left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) \cdot \left(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}\right) = \frac{e^2}{4}\varepsilon_{ijk}B_i\hat{x}_j\varepsilon_{lmk}B_l\hat{x}_m = \\
&= \frac{e^2}{4}\left(\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}\right)B_i\hat{x}_jB_l\hat{x}_m = \frac{e^2}{4}\left(B_iB_i\hat{x}_j\hat{x}_j - B_i\hat{x}_iB_j\hat{x}_j\right) = \\
&= \frac{e^2}{4}\left(B^2\hat{r}^2 - \left(\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right)^2\right) = \frac{e^2}{4}\hat{r}_\perp^2B^2
\end{aligned}$$

Donde el operador $\hat{r}_\perp^2$ es un operador que representa la proyección del vector de posición sobre el plano perpendicular a $\mathbf{B}$ y que viene dado por:

$$\hat{r}_\perp^2 = \hat{r}^2 - \frac{\left(\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right)^2}{B^2}$$

Por tanto, el hamiltoniano completo se puede escribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} + \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}\hat{r}_\perp^2B^2$$

A continuación vamos a ver una interpretación clásica de dónde sale cada uno de los términos.

Clásicamente podemos considerar la órbita del electrón como una espira de corriente. Vamos a considerar que el electrón describe una orbita circular de radio r, y que su velocidad es v. La intensidad de corriente es la carga por unidad de tiempo, de modo que si nos fijamos en un punto de la órbita el electrón pasa $\omega/2\pi$ veces por dicho punto por unidad de tiempo (donde ω es la velocidad angular). La intensidad de corriente es por tanto:

$$I = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{ev}{2\pi r}$$

El momento de la espira viene dado por el producto de la intensidad de corriente por el área de la espira, de modo que dicho momento vale:

$$M = \pi r^2 \frac{ev}{2\pi r} = \frac{evr}{2}$$

o bien expresado en función del momento angular:

$$M = \frac{e}{2m} L$$

Esta es una relación entre los módulo. Podemos obtener la relación vectorial entre $\mathbf{M}$ y $\mathbf{L}$ considerando que tienen la misma dirección y sentido contrario (ya que la carga del electrón es negativa):

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L}$$

La energía de interacción de esta espira inmersa en el campo magnético viene dada por:

$$U = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$$

Por tanto esta energía vale:

$$U = \frac{e}{2m}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

Esta es la expresión del segundo término del hamiltoniano. Sin embargo hemos cometido un pequeño error y es el confundir el momento angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ con el momento angular mecánico que sería $\boldsymbol{\lambda} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v}$. Vamos a ver que si consideramos el momento angular mecánico aparecen de forma natural los dos términos del hamiltoniano.

El momento de la espira viene dado (utilizando los mismos argumentos que antes) por:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\lambda}$$

Vamos a calcular cuánto vale el vector $\boldsymbol{\lambda}$, teniendo que cuenta que $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - q\mathbf{A} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}$ (para el electrón) y que $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$:

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} + e\mathbf{r} \times A = \mathbf{L} + \frac{e}{2}\mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r})$$

Vamos a desarrollar el segundo los productos vectoriales del segundo término:

$$\begin{aligned}
[\mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r})]_k &= \varepsilon_{ijk} x_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r})_j = \varepsilon_{ijk} x_i \varepsilon_{lmj} B_l x_m = \varepsilon_{kij} \varepsilon_{lmj} x_i B_l x_m = \\
&= (\delta_{kl}\delta_{im} - \delta_{km}\delta_{il}) x_i B_l x_m = x_i B_k x_i - x_i B_i x_k = r^2 B_k - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B}) r_k
\end{aligned}$$

Por tanto:

$$\mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = r^2\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{r}$$

De modo que la expresión de $\boldsymbol{\lambda}$ queda de la forma:

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{L} + \frac{e}{2}\left(r^2\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{r}\right)$$

El momento magnético de la espira viene dado por la expresión:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\lambda} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L} - \frac{e^2}{4m}\left(r^2\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{r}\right)$$

Por último, podemos calcular la energía de la espira inmersa en el campo magnético, teniendo en cuenta ahora que el momento magnético $\mathbf{M}$ depende del campo magnético $\mathbf{B}$. En este caso la expresión de la energía viene dada por:

$$\begin{aligned} U &= -\int_0^{\mathbf{B}} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B} = \int_0^{\mathbf{B}} \frac{e}{2m}\mathbf{L} \cdot d\mathbf{B} + \int_0^{\mathbf{B}} \frac{e^2}{4m}\left(r^2\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{r}\right) \cdot d\mathbf{B} = \\ &= \frac{e}{2m}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}\left(r^2B^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2\right) = \frac{e}{2m}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}r_\perp^2 B^2 \end{aligned}$$

Como podemos observar estos dos términos coinciden con los que habíamos obtenido anteriormente. El operador hamiltoniano completo incluyendo la interacción con el campo magnético es, como hemos visto:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} + \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}\hat{r}_\perp^2 B^2$$

Los dos primeros términos son los que habíamos analizado anteriormente. El tercer término se denomina término paramagnético. Si escojemos el eje z en la dirección del campo magnético este término es diagonal en la base de funciones $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ y su valor es:

$$\frac{e}{2m_e}m\hbar B = \mu_B m B$$

donde la constante $\mu_B = e\hbar/2m$ es el denominado magnetón de Bohr. El signo de este término depende del signo de m y por tanto de la orientación de la órbita (componente en la dirección z del momento angular del electrón). Como hemos analizado anteriormente, este término proviene del acoplo (interacción) entre el momento angular $\mathbf{L}$ del electrón y el campo magnético.

Por otro lado, si el campo magnético está dirigido en la dirección del eje z, el último término vale:

$$\frac{e^2}{8m}\left(\hat{x}^2 + \hat{y}^2\right) B^2$$

Este término se denomina término diamagnético y no es diagonal en la base $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$. En el próximo tema veremos como podemos analizar la influencia es este término. Este término siempre es positivo y por tanto produce siempre un aumento de la energía del electrón. Este término proviene del acoplo entre el campo magnético y el momento dipolar magnético inducido por la presencia del campo magnético. Por esta razón la energía del este término es proporcional al cuadrado del campo magnético. De acuerdo con la ley del Lenz el momento magnético inducido se opone al campo magnético, lo que explica que el valor de la energía correspondiente a este término sea siempre positiva.